云 南 植 物 研 究 2000，22（3）：343～350
Acta Botanica Yunnanica

云南普洱茶原料晒青毛茶的化学成分

周志宏，杨崇仁[*]
（中国科学院昆明植物研究所植物化学研究室，云南 昆明 650204）

摘要：从云南临沧地区生产普洱茶的原料晒青毛茶中分离到21个化合物，通过波谱分析分别鉴定为：（－）表儿茶素、（－）表没食子儿茶素、（－）表没食子儿茶素－3－O－没食子酸酯、（－）表儿茶素－3－O－没食子酸酯、（－）表阿福豆素－3－O－没食子酸酯、（+）儿茶素、（±）没食子儿茶素、槲皮素、槲皮素－3－O－β－D－葡萄吡喃糖甙、芦丁、山奈酚、山奈酚－3－O－β－D－葡萄吡喃糖甙、山奈酚－3－O－芦丁糖甙、小木麻黄素（strictinin）、1，6－O－二没食子酰基－β－D－葡萄吡喃糖、茶倍素、绿原酸、3α，5α－二羟基－4－α－O－咖啡酰基金鸡纳酸、松柏醇甙、没食子酸和咖啡因。

关键词：山茶科，普洱茶，晒青毛茶，酚性成分
中图分类号：Q 946 **文献标识码：**A **文章编号：**0253－2700(2000)03－0343－08

Chemical Constituents of Crude Green Tea, the Material of Pu－er Tea in Yunnan

ZHOU Zhi－Hong，YANG Chong－Ren[*]
（*Kunming Institute of Botany*，*Chinese Academy of Sciences*，Kunming 650204，China）

Abstract：Twenty phenolic compounds together with caffeine，were isolated from crude materials of Pu－Er tea produced in Yunnan Province，China. They were identified as（－）epicatechin，（－）epigallocatechin，（－）epigallocatechin－3－O－gallate，（－）epicatechin－3－O－gallate，（－）epiafzelechin－3－O－gallate，（+）catechin，（±）gallocatechin，quercetin，quercetin－3－O－β－D－glucopyranoside，rutin，kaempferol，kaempferol－3－O－β－D－glucopyranoside，kaempferol－3－O－rutinoside，strictinin，1，6－O－digalloyl－β－D－gluco－pyranose，theogallin，chlorogenic acid，3α，5α－dihydroxy－4－α－cafeoyl－quinic acid，coniferin，gallic acid by spectroscopic data.

Key word：Theaceae，*Camellia sinensis* Kuntze. var. *assamica* Kitamura，Green tea；Phenoloids

普洱茶，亦称黑茶，是我国云南省特有的后发酵茶类，畅销于东南亚地区。普洱茶的原料为大叶茶（*Camellia sinensis* Kuntze. var. *assamica* Kitamura）的略粗老叶片经加工制成的晒青毛茶。一般认为，质量高，风味纯正的普洱茶需用老茶树上的茶叶为原料。近年来，茶的降脂减肥作用、抗脂质过氧化作用、抗衰老作用、防癌作用、以及对胃病防治作用等生理功能受到广泛的重视。但对普洱茶的化学成分及其在加工制作过程中的转化规律及其

---

[*] 通信联系人 Author to whom correspondence should be addressed

收稿日期：1999－08－02；1999－10－20接受发表

与商品茶品质的相关性等尚缺乏系统研究。作为普洱茶系列研究的一个部分，本文报道云南省临沧地区产的普洱茶原料晒青毛茶的化学成分。

晒青毛茶的50%**丙酮提取物经葡聚糖凝胶和大孔吸附树脂柱层析分离纯化，得到**21**个化合物。通过波谱分析，分别鉴定为已知的（-）表儿茶素（**1**）、（-）表没食子儿茶素（**2**）、（-）表没食子儿茶素-**3-O-**没食子酸酯（**3**）、（-）表儿茶素-**3-O-**没食子酸酯（**4**）、（-）表阿福豆素-**3-O-**没食子酸酯（**5**）（**Hashimoto **等，**1989**）、（+）儿茶素（**6**）、（±）没食子儿茶素（**7**）（**Zhang **等，**1995**）、槲皮素（**8**）、槲皮素-**3-O-β-D-**吡喃葡萄糖甙（**9**）、芦丁（**10**）、山奈酚（**11**）、山奈酚-**3-O-β-D-**吡喃葡萄糖甙（**12**）、山奈酚-**3-O-**芦丁糖甙（**13**）（**Markham **等，**1978**）、小木麻黄素（**14**）（**strictinin**）、**1，6-O-**二没食子酰基-**β-D-**吡喃葡萄糖（**15**）（**Hashimoto **等，**1989**）、茶倍素（**16**）（**Zhang **等，**1995**）、绿原酸（**17**）（**Xu **等，**1991**）、**3α，5α-**二羟基-**4-α-O-**咖啡酰基金鸡纳酸（**18**）、松柏醇甙（**19**）（**Freudenberg **等，**1963**）、没食子酸（**20**）和咖啡因（**21**）（**Zhang **等，**1995**）。其主要成分与我们早先报告的云南西双版纳产的大叶绿茶-生态茶相似（**Zhang **等，**1995**）。从日本九州栽培的大叶茶鲜叶中曾分离得到大叶茶素类化合物（**assamicains**）（**Hashimoto **等，**1989**），在生态茶和晒青毛茶中均未发现。最近，我们从由晒青毛茶制得的普洱茶中分离到高氧化的黑茶素类化合物（**puerins**），亦未见于晒青毛茶（待发表）。由此推测，普洱茶中的黑茶素类化合物可能是在渥堆发酵过程中单宁氧化酶和微生物作用的结果。这一转化过程有待于进一步的研究。**

实验部分

旋光用SP-EA-300**仪测定。紫外光谱用**Shimadzu UV-210A**仪测定。红外光谱用**IR-450**仪测定，**KBr**压片。**^{1}H**和**^{13}C NMR**谱用**Bruker AM-400 NMR**谱仪测定，**TMS**内标，**DMSO-d_6**和丙酮**-d_6**为溶剂。质谱用**VG Autospec mass**谱仪测定。用**Sephadex LH-20**和**MCI-gel CHP 20P**柱层析分离。硅胶薄层层析板检测，以**$FeCl_3$**和**H_2SO_4**为显色剂。**

植物原料

晒青毛茶由大叶茶（*Camellia sinensis* Kuntze. var. *assamica* Kitamura**）鲜叶加工制得，购自云南省临沧县临沧茶叶厂。**

提取与分离

晒青毛茶（1.0 kg**）用**60%**丙酮浸提**3**次，浸提液减压回收丙酮，静置，过滤，滤液依次用氯仿和正丁醇萃取。氯仿部分（**15 g**）结晶，得咖啡因**10.0 g**。正丁醇部分（**190 g**）以**Sephadex LH-20**柱层析分离，含水甲醇洗脱，得**6**个洗脱部位。分别经**Sephadex LH-20**和**MCI gel CHP 20P**柱层析反复分离纯化，以乙醇、甲醇-水及乙醇-水洗脱，得**20**个化合物。**

（-）表儿茶素［（-）epicatechin**］（1）.**　**灰白色无定形粉末；**$[\alpha]_D^{24.6}$ -58.09°（MeOH，c：0.00538）；Negative FAB-MS，m/z（%）：289［M-H］$^-$（100）；$UV\lambda_{max}$ nm（MeOH）：208，225，280.5，284；$IR\nu_{max}^{KBr}$ cm^{-1}：3459，1625，1522，1469，1390，1349，1314，1290，1225，1184，1095，1045，1016，979，875. ^{1}H and ^{13}C NMR see Table 1 and 3.

（-）表没食子儿茶素［（-）epigallocatechin**］（2）.**　**灰白色无定形粉末；**$[\alpha]_D^{23.3}$ -

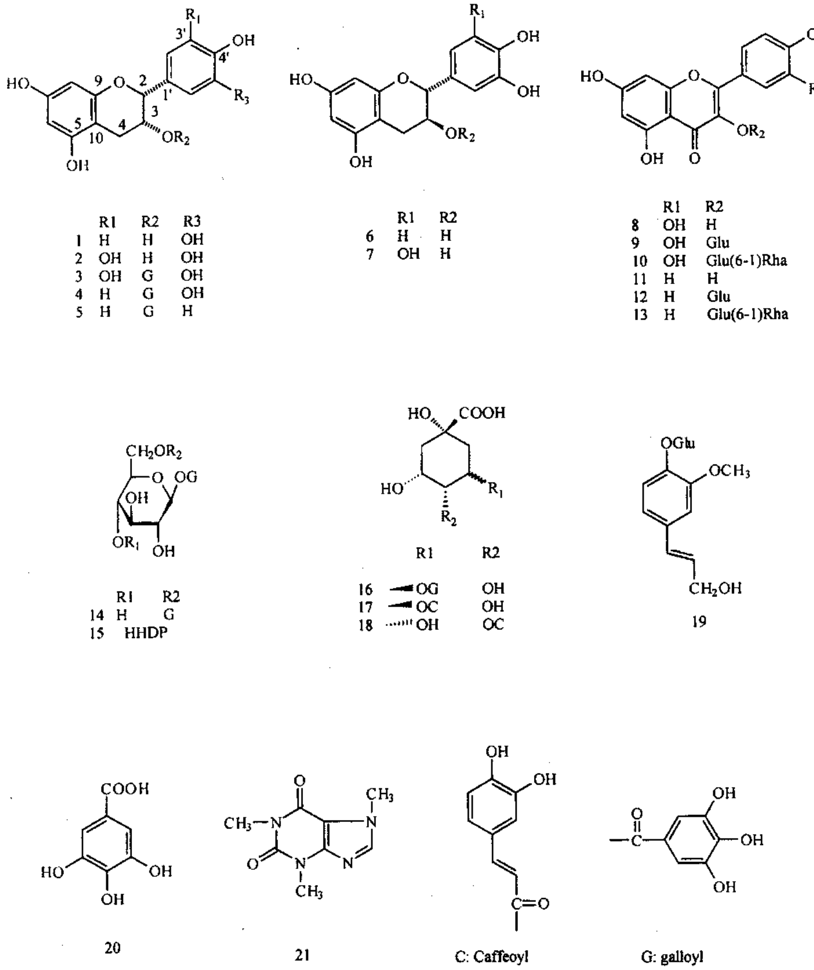

Fig 1. The structures of compounds 1 ~ 21

50.640（MeOH，c：0.00552）；Negative FAB－MS，m/z（%）：305［M－H］－（100）；$UV\lambda_{max}$ nm（MeOH）：207.5，275；$IR\nu_{max}^{KBr}$ cm－1：3369，1697，1611，1540，1512，1450，1335，1311，1238，1143，1094，1031，970，878．^1H and ^{13}C NMR see Table 1 and 3．

（－）表没食子儿茶素－3－O－没食子酸酯［(－)epigallocatechin－3－O－gallate］**（3）**．**灰白色无定形粉末**；$[\alpha]_D^{25.2}$－43.960（MeOH，c：0.00323）；Negative FAB－MS，m/z（%）：457［M－H］$^-$（100）；$UV\lambda_{max}$ nm（MeOH）：210，274.5；$IR\nu_{max}^{KBr}$ cm^{-1}：3371，1693，1612，1536，1519，1452，1338，1315，1237，1144，1096，1033，968，870，821．^1H and ^{13}C NMR see Table 1 and 3．

（－）表儿茶素－3－O－没食子酸酯［(－) epicatechin－3－O－gallate］**（4）**．**灰白色无定形粉末**；$[\alpha]_D^{25.3}$－164.870（MeOH，c：0.00790）；Negative FAB－MS，m/z（%）：441［M

–H]$^{-}$（100）；UVλ_{max} nm（MeOH）：208.5，274.5；IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3339，1696，1628，1612，1539，1520，1453，1372，1341，1237，1144，1095，1034，1017，968，910，821.^{1}H and^{13}C NMR see Table 1 and 3.

（–）表阿福豆素–3–O–**没食子酸酯**［（–）epiafzelechin–3–O–gallate］**（5）**. **灰白色无定形粉末**；［α］$_{D}^{19.6}$ –166.340（MeOH，c：0.00502）；Negative FAB–MS，m/z（%）：426［M–H］$^{-}$（100）；UVλ_{max} nm（MeOH）：208.5，276.5；IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3371，1692，1612，1517，1465，1451，1338，1315，1237，1142，1090，1032，1016，968，869，817，766.^{1}H and^{13}C NMR see Table 1 and 3.

（+）儿茶素［（+）catechin］**（6）**. **灰白色无定形粉末**；［α］$_{D}^{25.3}$ +0.780（MeOH，c：0.0054）；Negative FAB–MS，m/z（%）：289［M–H］$^{-}$（100）；UVλ_{max} nm（MeOH）：208，229，270；IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3350，1619，1540，1511，1469，1352，1230，1240，1189，1145，1088，1000，956，825.^{1}H and^{13}C NMR see Table 1 and 3.

（±）没食子儿茶素［（±）gallocatechin］**（7）**. **灰白色粉末**；［α］$_{D}^{19.7}$ +0.000（MeOH，c：0.00284）；Negative FAB–MS，m/z（%）：305［M–H］$^{-}$（100）；UVλ_{max} nm（MeOH）：207，225.5，280；IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3371，1626，1544，1520，1463，1349，1272，1246，1191，1147，1117，1083，1033，1001，954，831.^{1}H and^{13}C NMR see Table 1 and 3.

槲皮素（quercetin）**（8）** **黄色粉末**；Negative FAB–MS，m/z（%）：301［M–H］$^{-}$（100）；UVλ_{max} nm（MeOH）：207.5，284，370.5；IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3324，1665，1611，1562，1522，1452，1407，1382，1319，1261，1214，1199，1170，1132，1092，1014，941.^{1}H and^{13}C NMR see Table 2 and 4.

槲皮素–3–O–β–D–**吡喃葡萄糖甙**（quercetin–3–O–glucopyranoside）**（9）** **黄色粉末**；Negative FAB–MS，m/z（%）：463［M–H］$^{-}$（100）；UVλ_{max} nm（MeOH）：207，256.5，291.5，358.5；IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3352，1658，1603，1563，1494，1456，1360，1295，1235，1202，1161，1132，1086，1061，1014，997，938，878.^{1}H and^{13}C NMR see Table 2 and 4.

芦丁（rutin）**（10）** **黄色粉末**；Negative FAB–MS，m/z（%）：609［M–H］$^{-}$（100）；UVλ_{max} nm（MeOH）：207.5，257，261，344.5；IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3422，1656，1604，1572，1506，1456，1363，1297，1237，1204，1169，1122，1090，1064，1015，943，880.^{1}H and^{13}C NMR see Table 2 and 4.

山奈酚（kaempferol）**（11）** **黄色粉末**；Negative FAB–MS，m/z（%）：285［M–H］$^{-}$（100）；UVλ_{max} nm（MeOH）：206.5，266，335；IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3361，1613，1560，1500，1449，1360，1300，1290，1200，1067，1010，995，877，829.^{1}H and^{13}C NMR see Table 2 and 4.

山奈酚–3–O–β–D–**吡喃葡萄糖甙**（kaempferol–3–O–β–D–glucopyranoside）**（12）** **黄色粉末**；Negative FAB–MS，m/z（%）：447［M–H］$^{-}$（100）；UVλ_{max} nm（MeOH）：207.5，266，344.5；IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3370，1658，1607，1565，1495，1445，1361，1303，1283，1210，1179，1066，1013，990，892，839.^{1}H and^{13}C NMR see Table 2 and 4.

山奈酚–3–O–**芦丁糖甙**（kaempferol–3–O–rutinoside）**（13）** **黄色粉末**；Negative FAB–MS，m/z（%）：593［M–H］$^{-}$（100）；UVλ_{max} nm（MeOH）：205，266，294.5，350；

IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3423，1658，1607，1561，1509，1453，1363，1286，1260，1208，1182，1143，10920，1063，1043，1012，971，912，835．^{1}H and^{13}C NMR see Table 2 and 4．

Table 1　^{1}H NMR data of compound 1－7（$\delta_H$in acetone－d_6，J：Hz）

proton	1	2	3	4	5	6	7
2	4.81,br.s	4.80,br.s	5.06,br.s	4.42,d,J=7.9	4.56,d,J=7.5	5.15,s	
3	4.16,s	4.18,m	5.54,m	3.91,m	3.98,m	4.00,m	5.47,d,J=2.0
4	2.80,dd	2.83,dd,	3.03,dd,	2.84,dd,j=5.6	2.50,m	2.83,m	3.00,dd,
	J=4.6,16.6	J=4.6,16.0	J=4.6,17.0	16.0	2.80,m		J=4.5,17.5
	2.65,dd,	2.70,dd,	2.90,dd,	2.45,dd,J=8.6		2.51,dd,	2.90,dd,
	J=3.4,16.6	J=3.4,16.0	J=2.2,17.0	16.0		J=8.0,16.0	J=2.0,17.5
6	6.00,d,J=2.0	6.00,d,J=2.2	6.05,d,J=2.4	5.98,d,J=2.4	5.90,d,J=2.0	5.96,d,J.2.0	6.03,d,J=2.4
8	5.90,d,J=2.0	5.90,d,J=2.2	6.02,d,J=2.4	5.82,d,J=2.4	5.86,d,J=2.0	5.89,d,J=2.0	6.00,d,J=2.4
2’	6.98,s	6.56,s	6.62,s	6.43,s	6.83,d,J=2.2	6.85,d,J=1.9	7.36,d,J=6.7
3’							6.76,d,J=6.8
5’	6.76,s				6.76,d,J=8.0	6.76,d,J=8.2	6.76,d,J=6.8
6’	6.76,s	6.56,s	6.62,s	6.43,s	6.70,dd,J=2.0,8.0	6.72,dd,J=1.9,8.2	7.36,d,J=6.7
Galloyl			7.02,s	7.03	7.01		

Table 2　^{1}H NMR data of compound 8－13（δ_H in DMSO－d_6,J：Hz）

proton	8	9	10	11	12	13
6	6.65,d,J=2.0	6.40,d,J=2.0	6.38,d,J=2.0	6.43,d,J=2.0	6.43,d,J=1.8	6.40,d,J=2.0
8	6.43,d,J=2.0	6.20,d,J=2.0	6.18,d,J=2.0	6.17,d,J=2.0	6.20,d,J=1.8	6.20,d,J=2.0
2’	7.92,d,J=2.0	7.56,m	7.51,s	8.03,d,J=8.8	8.01,d,J=8.4	7.96,d,J=8.8
3’				6.90,D,J=8.8	6.87,d,J=8.4	6.86,d,J=8.8
5’	7.13,d,J=8.2	7.56,m	7.54,d,J=8.0	6.90,D,J=8.8	6.87,d,J=8.4	6.86,d,J=8.8
6’	7.78,dd,J=2.0,8.2	6.83,d,J=8.2	6.82,d,J=8.0	8.03,d,J=8.8	8.01,d,J=8.4	7.96,d,J=8.8
$C_5-O\underline{H}$			12.58	12.47	12.61,s	12.54,s
Anomeric H						
Glu		5.45,d,J=7.2	5.32,d,J=7.2		5.45,d,J=7.2	5.29,d,J=7.2
Rha			4.36,s			4.37,s

小木麻黄素（strictinin）**（14）　灰白色无定形粉末；**［α］$_D^{19.5}$－8.190（MeOH，c：0.00458）；Negative FAB－MS，m/z（%）：633［M－H］$^-$（100）；UVλ_{max}nm（MeOH）：219，231.5，281；IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3394，1728，1619，1519，1449，1352，1195，1142，1041，1014，942，871，832．^{1}H NMR（acetone－d_6）：7.18（2H，s，Galloyl－H），6.70（1H，s，HHDP－H），6.58（1H，s，HHDP－H），5.74（1H，d，J=8.1，H－1），5.20（1H，dd，J=6.3，13.2，H－6），4.89（1H，t，J=9.9Hz，H－4），4.12（1H，dd，J=6.2，9.8Hz，H－5），3.85（1H，t，J=9.4Hz，H－3），3.76（1H，d，J=13.2Hz，H－6），3.72（1H，t，J=8.6Hz，H－2）．^{13}C NMR（acetone－d_6）：Glu：95.83（C－1），74.58（C－2），75.55（C－3），72.70（C－4），63.68（C－6）；Gallyol：120.59（C－1），110.32（2C，C－2，6），146.07（2C，C－3，5），139.54（C－4）；HHDP：126.35，126.71（C－1，1’），115.78，116.12（C－2，2’），107.94，108.31（C－3，3’），144.32，144.41（C－4，4’），136.25（C－5，5’），145.16（2C，C－

6，6′），168.28，168.44（C=O）.

1,6－O－**二没食子酰基**－β－D－**吡喃葡萄糖**（1,6－digalloyl－β－D－glucopyranose）**（15） 灰白色无定形粉末**；$[\alpha]_D^{19.6}$ －39.930（MeOH，c：0.01321）；Negative FAB－MS，m/z（%）：483 $[M-H]^-$（100）；$UV\lambda_{max}$nm（MeOH）：208，279；$IR\nu_{max}^{KBr}$ cm^{-1}：3356，1693，1611，1521，1466，1450，1370，1340，1286，1238，1144，1094，1033，1018，971，870.^1H NMR（acetone－d_6）：7.11（2H，s，Gallyol－H），7.07（2H，s，Galloyl－H），5.65（1H，d，J=8.0Hz，H－1）；^{13}C NMR（acetone－d6）：Glu：95.27（C－1），73.08（C－2），75.36（C－3），70.46（C－4），76.91（C－5），64.13（C－6）.

茶倍素（theogallin）**（16）灰白色无定形粉末**；Negative FAB－MS，m/z（%）：343 $[M-H]^-$（100）；$UV\lambda_{max}$nm（MeOH）：217，275.5；$IR\nu_{max}^{KBr}$ cm^{-1}：3399，1700，1604，1453，1350，1223，1130，1098，1036，984，915，873.^1H NMR（acetone－d_6）：7.06（2H，s，Gallyol－H），5.30（1H，m，H－3），4.12（1H，m，H－5），3.77（1H，dd，J=3.2，9.6Hz，H－4），1.86－2.12（4H，m，H－2，6）；^{13}C NMR（acetone－d^6）：76.87（C－1），39.24（C－2），71.57（C－3），72.25（C－4），73.47（C－5），37.92（C－6），179.92（C－7），Gallyol：121.00（C－1），109.77（2C，C－2，6），145.35（2C，C－3，5），138.69（C－4），167.54（C=O）.

绿原酸（chlorogenic acid）**（17）灰白色无定形粉末**； $[\alpha]_D^{24.3}$ －23.960（MeOH，c：0.00240）；Negative FAB－MS，m/z（%）：353 $[M-H]^-$（100）；$UV\lambda_{max}$nm（MeOH）：217.5，245，293，328.5；$IR\nu_{max}^{KBr}$ cm^{-1}：3395，1693，1600，1523，1449，1376，1271，1181，1163，1120，1040，977，854.^1H NMR（acetone－d_6+D_2O）：7.54（1H，d，J=16.0Hz，α－H），6.32（1H，d，J=16.0Hz，β－H），7.06（1H，s，H－2′），6.98（1H，dd，J=2.2，8.4Hz），6.82（1H，d，J=8.4Hz，H－5′），4.8（1H，m，H－3），4.20（1H，m，H－5），1.90－2.20（4H，m，H－2，6）；^{13}C NMR（acetone－d_6+D_2O）：76.77（C－1），40.62（C－2），65.32（C－3），68.35（C－4），77.96（C－5），37.97（C－6），181.21（C－7）；Caffeinyl：127.07（C－1），114.56（C－2），144.76（C－3），147.76（C－4），116.48（C－5），115.29（C－6），123.03（C－α），146.66（C－β），169.06（C=O）.

3α，5α－**二羟基**－4－α－O－**咖啡酰基金鸡纳酸**［3α，5α－dihydroxy－4－α－cafeoyl－quinic acid］**（18）灰白色无定形粉末**；Negative FAB－MS，m/z（%）：353 $[M-H]^-$（100）；$UV\lambda_{max}$nm（MeOH）：204，217.5，230，242.5，294.5，326.5；$IR\nu_{max}^{KBr}$cm^{-1}：3396，1694，1600，1523，1449，1377，1268，1180，1161，1118，1039，976，853，813.^1H NMR（acetone－d_6+D_2O）：7.54（1H，d，J=15.9Hz，α－H），6.36（1H，d，J=15.9Hz，β－H），7.10（1H，s，H－2′），7.01（1H，d，J=7.8 Hz），6.84（1H，J=7.8Hz，H－5′），5.34（1H，m，H－3），4.18（1H，m，H－5），3.7（1H，m，H－4），1.80－2.20（4H，m，H－2，6）；^{13}C NMR（acetone－d_6）：76.59（C－1），41.35（C－2），68.35（C－3），73.75（C－4），74.36（C－5），36.97（C－6），182.16（C－7），Caffeinyl：127.77（C－1），115.78（C－2），145.59（C－3），148.51（C－4），117.12（C－5），115.78（C－6），123.57（C－α），146.96（C－β），169.85（C=O）.

松柏醇甙（coniferin）**（19）灰白色无定形粉末**；Negative FAB－MS，m/z（%）：341［M

－H]$^{-}$（100）；UVλ_{max}nm（MeOH）：212，258，265，290.5；IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3382，1620，1591，1515，1419，1313，1264，1226，1155，1135，1089，1046，1028，995，967，897，855.^{1}H NMR（DMSO－d_6）：7.04（1H，d，J＝1.5Hz，H－2），7.00（1H，d，J＝8.4Hz，H－5），6.89（1H，dd，J＝1.6，8.4Hz，H－6），6.45（1H，d，J＝15.9 Hz，α－H），6.27（1H，dt，J＝5.1，15.9Hz，β－H），4.08（2H，d，J＝5.1Hz，γ－H），4.88（1H，d，J＝7.2Hz，anomeric H），3.78（3H，s，H－OCH3）；^{13}C NMR（DMSO－d_6）：131.18（C－1），110.16（C－2），146.06（C－3），149.13（C－4），115.54（C－5），119.07（C－6），129.04（C－α），128.50（C－β）61.63（C－γ），55.77（C－OCH3）Glu：100.22（C－1），69.79（C－2），76.86（C－3），69.79（C－4），77.02（C－5），60.77（C－6）.

没食子酸（gallic acid）**（20）灰白色粉末。**Negative FAB－MS，m/z（%）：169［M－H］$^{-}$（100）；UVλ_{max}nm（MeOH）：215.5，267. IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3281，1702，1619，1541，1468，1450，1376，1340，1309，1248，1205，1027，868，790.^{1}H NMR（CD_3OD）：7.04（2H，s，H－2，6）；^{13}C NMR（CD_3OD）：122.04（C－1），110.39（C－2，6），146.36（C－3，5），139.56（C－4）.

咖啡因（caffeine）**（21）白色无定形粉末。紫外灯下为亮黄色。与标准品进行**TLC**对照，**Rf**值一致。**

Table 3　^{13}C NMR data of compound 1～7（δ_C in Acetone－d_6）

Carbon	1	2	3	4	5	6	7
2	78.81	79.31	77.92	77.94	82.56	82.57	
3	66.40	66.94	69.23	69.31	69.50	68.48	68.05
4	28.28	28.73	26.51	26.53	26.43	28.20	28.48
5	156.65	157.47	157.34	157.02	157.38	157.17	157.06
6	95.93	96.13	96.35	96.44	96.31	96.37	96.01
7	156.91	157.47	157.59	157.39	157.59	157.35	157.49
8	95.26	95.61	95.68	95.74	95.41	95.70	95.13
9	156.41	156.99	156.94	157.66	156.81	156.65	156.57
10	99.49	99.79	98.90	98.90	98.55	101.06	100.32
1’	131.45	131.42	130.60	131.29	130.20	132.05	131.17
2’	114.86	106.85	106.63	114.84	128.71	115.38	107.18
3’	144.67	146.07	145.78	145.41	115.51	145.95	146.11
4’	144.80	132.87	133.03	145.48	157.78	145.95	133.19
5’	118.96	146.07	145.78	119.14	115.51	120.21	146.11
6’	115.45	106.85	106.63	115.59	128.71	116.40	107.18
Gallyol							
1			121.65	121.68	121.33		
2,6			109.87	145.84	109.70		
3,4			146.12	109.88	145.84		
4			138.72	138.77	138.81		
C＝O			166.05	166.02	166.24		

Table 4 ^{13}H NMR data of compound 8 ~ 13 (δ_C in DMSO – d_6)

carbon	8	9	10		11	12	13	
2	146.78	156.50	156.67		159.07	156.44	156.48	
3	135.65	133.52	133.36		135.50	133.27	133.22	
4	175.76	177.61	177.41		175.79	177.51	177.37	
5	160.66	161.38	161.25		160.60	161.25	161.17	
6	98.11	98.83	98.72		98.09	98.74	98.70	
7	163.81	164.25	164.10		163.77	164.18	164.08	
8	93.27	93.70	93.64		93.35	93.71	93.73	
9	156.10	156.50	156.48		156.09	156.44	156.85	
10	102.95	104.16	104.02		102.95	104.06	103.99	
1'	121.92	121.34	121.24		121.57	120.95	120.88	
2'	115.04	115.38	115.27		115.32	130.91	130.84	
3'	144.98	144.05	144.78		129.35	115.15	115.08	
4'	147.62	148.60	148.44		146.76	159.96	159.84	
5'	119.92	121.77	121.65		129.35	115.15	115.08	
6'	115.53	116.37	116.31		115.32	130.91	130.84	
Sugar		Glu	Glu	Rha		Glu	Glu	Rha
1		101.09	101.23	100.76		100.99	101.32	100.71
2		74.26	74.13	70.41		74.26	74.15	70.59
3		76.65	75.95	70.62		76.48	75.72	70.59
4		70.08	70.07	71.92		69.97	69.92	71.81
5		77.63	76.51	68.26		77.48	76.36	68.21
6		61.13	67.03	17.72		60.91	66.87	17.75

〔References〕

Freudenberg K, Harkin J M, 1963, The glucosides of cambial sap of spruce [J], *Phytochemistry*, **2**: 189 ~ 193

Hashimoto F, Nonaka G, Nishioka I, 1989, Tannins and related compounds. LXXVII. Novel chalcan – flanan dimers, Assamicains A, B and C, and a new flavan – 3 – ol and proanthocynidins from the fresh leaves of *Camellia sinensis* L. var. *assamica* Kitamura [J]. *Chem Pharm Bull*, **37** (1), 77 ~ 85

Markham K R, Ternal B, Stanley R, *et al*, 1978, Carbon – 13 NMR studies of flavonoids – III [J]. *Tetrahedron*, **34** (9), 1389 ~ 1397

Nonaka G, Nishioka I, 1983, Tannins and related compounds. X. Rhubarb (2): Isolation and structures of a glycerol gallate, gallic acid glucoside gallates, galloylglucoses and isolindleyin [J]. *Chem Pharm Bull*, **31**: 1652 ~ 1658

Xu Y M, Sakai T, Tanaka T, *et al*, 1991, Tannins and related compounds. CVI. Preparation of aminoalditol derivatoives of hydrolyzable tannins having α – and β – glucopyranose cores, and its application to the structure elucidation of new tannins, reginings A and B and, fosin A, isolated from *Lagerstroemia flos – reginae Retz* [J]. *Chem Pharm Bull*, **39**: 639 ~ 646

Zhang W J, Liu Y Q, Li X C, et al, 1995, Chemical constituents of "Ecological Tea" from Yunnan [J], *Acta Bot Yunn* (**云南植物研究**), **17** (2), 204 ~ 208